



TITLE:

# 木材細胞膜中におけるラクチッドの開環重合

AUTHOR(S):

松本, 正孝; 中神, 照太; 横田, 徳郎

---

CITATION:

松本, 正孝 ...[et al]. 木材細胞膜中におけるラクチッドの開環重合. 京都大学農学部演習林報告 1972, 44: 206-213

ISSUE DATE:

1972-12-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/191527>

RIGHT:

# 木材細胞膜中におけるラクチッドの開環重合

松本 正孝・中神 照太・横田 徳郎

## Ring-opening-polymerization of Lactide in Wood Cell Wall

Masataka MATSUMOTO, Terutaka NAKAGAMI  
and Tokuo YOKOTA

### 目 次

要 旨 .....	206	3-2 木材細胞膜内における lactide の 開環重合	
1. はじめに .....	206	引用文献 .....	212
2. 実験方法 .....	207	Résumé .....	212
3. 結果と考察 .....	208		
3-1 lactide の開環重合			

### 要 旨

疎水性オリゴマーまたはポリマーを木材の細胞膜内に充填し、木材の寸法安定化を計る方法の1つとして、木材中での開環重合によるポリエステル合成を試みた。

乳酸の環状ダイマーである lactide は、 $\text{SnCl}_4$  を触媒としてトルエン中で反応し、かさ効果が十分に期待される分子量のポリ乳酸が生成することが知られたので、ブナ木粉中での lactide の開環重合条件を検討した。木粉中のポリ乳酸生成量として、未処理木粉重量を基準にした重量増加率、および、lactide のみを欠いたブランク処理木粉重量を基準にした増加率の2種を算出した。

ブランク処理木粉を基準にした重量増加率は、最高35%に達し、さらに、種々の重量増加率の処理木粉について(1)式より算出したカルボニル基の赤外線吸光度インデックスとの間に、ほぼ比例関係が認められた。しかし、水酸基の赤外線吸光度インデックスに対しては反比例の結果となり、これから、木材構成成分と lactide またはポリ乳酸との間に化学反応がおきたことが考えられ、化学結合の存在が推定された。同様に、マカンバ木口試験片を用いた lactide の開環重合により、未処理材に対する寸法増加が得られ、寸法安定化が期待された。

### 1. は じ め に

疎水性のオリゴマーまたはポリマーを木材の細胞膜内に充填し、寸法安定化を計る方法の1つとして、木材に対して強膨潤性溶媒とポリエステル樹脂とを用いた結果が報告されている。このようなかさ効果による寸法安定化については、他に、あらかじめ注入浸透されたモノマーを膜内において重合させる方法が考えられる。ポリエステル合成法として、一般に、重縮合法は開環重合法に比べ、反応条件がきびしいことや副生成物を考慮しなければならないことなどの短所が挙げられ、木材への応用に適さない。このため、本報では、乳酸のダイマーである lactide を、開環

重合により細胞膜内で重合させる方法を検討した。この方法によれば、溶媒置換により lactide の膜内重合が可能であり、生成されたポリマーと木材構成成分との間の化学反応も想定され、木材の改質の効果が期待されるので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 lactide の調製<sup>3)</sup>

リービッヒ冷却管を付した反応容器に乳酸（市販 1 級）を入れ、窒素気流で攪拌しつつ、酸価が約 280 になるまで、180°C 付近で加熱し、分子量約 200 の乳酸オリゴマーを調製した。このオリゴマーに、その量に対し 0.1~1% の亜鉛末（市販特級）を加え、分液漏斗に移し、あらかじめ、温度 200~300°C、3~15mmHg に保たれた反応容器に分液漏斗から少しずつ注入し解重合した後、減圧蒸溜した。溜出物を酢酸エチル（市販特級）で 2 回再結晶し、融点 128.0°C の *dl*-lactide を得た。乳酸に対する収量は約 10% である。

### 2.2 木材試料およびその溶媒置換

ブナ (*Fagus crenata* BLUME) の辺材木粉 (42~60 メッシュ) およびマカンバ (*Betula maximowiczii* REGEL) の心材木口試験片 (30×30×5mm または 30×15×5mm (T×R×L)) の木材試料を供試し、あらかじめ、絶乾重量を精秤し、木片については接線方向の寸法を 1/1000mm 精度のスクリューマイクロメーターで測定した。ついで純水に浸漬し、エタノール（市販 1 級）を経て、トルエン（市販特級）まで、混合比がそれぞれ 5 段階の置換液に、順次 8~16 時間ずつ浸漬して溶媒置換した。溶媒置換においてトルエンは所定量の  $\text{SnCl}_4$  を含有するものが用いられた。

### 2.3 重合反応ならびに重量増加率と寸法変化の測定

還流冷却管を付した反応容器に、溶媒置換した木粉、lactide、トルエンおよび  $\text{SnCl}_4$  を所定量入れ、所定の条件で反応後、反応物を急冷し、ガラスフィルター (1G2) に移し、トルエンでかるく洗滌し乾燥後、再び、室温でトルエン抽出し、未反応物および細胞膜内重合物以外のポリマーを除いた。105°C で 24 時間加熱乾燥し、重合処理された木粉（以下重合処理木粉と呼ぶ）の重量を求めた。対照として、lactide のみを欠いた系で同一条件の処理（以下ブランク処理と云う）を行なった。

重量増加率として、溶媒置換前の未処理木粉の絶乾重量を基準にした価と、ブランク処理木粉の重量を基準にした価の 2 種類が各重合処理木粉について算出された。

マカンバ試験片については、重合反応後、そのまま 48 時間気乾し、ついで 105°C で 24 時間加熱乾燥したときの接線方向の寸法を測定し、未処理絶乾木片の寸法と比較した。

### 2.4 ポリ乳酸の分子量測定

試料をアセトン（市販特級）に溶解し、BTB-フェノールレッド混合指示薬を添加し、0.1 規定水酸化カリウム・アルコール溶液で滴定し、得られた酸価より分子量を算出した。

### 2.5 赤外線吸収スペクトル

EPI-G3 型回折格子赤外分光光度計（日立製作所製）を用い、KBr 錠剤法（試料 1%）でスペクトル図を得、ベースライン法で吸光度を算出した。後述するように、赤外線吸光度インデックスも求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 lactide の開環重合

木材細胞膜内で大きい分子量の重合物を得ることは、かさ効果による木材の寸法安定化に必要と考えられ、まず、lactide の開環重合の条件について検討し、その結果を Table 1 に示す。各

Table 1. Reaction conditions of ring-opening-polymerization of lactide (I)

No.	Lactide (g)	Solvent and volume (ml)	Catalyst and percentage (%) <sup>b)</sup>	Temp. (°C)	Time (hr)	Mol. wt. <sup>b)</sup> of product
1	1	Toluene, 2	SnCl <sub>4</sub> , 0.05-0.5	110	5.0	1800
2	1	Toluene, 10	SnCl <sub>4</sub> , 0.05-0.5	110	5.5	(670) <sup>c)</sup>
3	1	Toluene, 2	PbO, 0.05-0.5	110	5.5	(1200) <sup>c)</sup>
4	1	Toluene, 2	ZnCl <sub>2</sub> , 0.05-0.5	110	5.0	(1000) <sup>c)</sup>
5	1	Benzene, 2	SnCl <sub>4</sub> , 0.05-0.5	80	10.0	200

a) Weight-percent (w/w%) to lactide

b) Molecular weight was determined by titrating end group (carboxyl)

c) Acetone-insoluble materials remained

Table 2. Reaction conditions of ring-opening polymerization of lactide (II)

No.	Lactide (g)	Toluene (ml)	SnCl <sub>4</sub> <sup>a)</sup> (%)	Temp. (°C)	Time (hr)	Mol. wt. <sup>b)</sup> of polymer
1	1	2	0.1	110	5.0	1008
2	1	2	0.3	110	5.0	1189
3	1	2	0.5	110	5.0	1149
4	1	3	0.1	110	5.0	841
5	1	3	0.3	110	5.0	920
6	1	3	0.3	100	5.0	781
7	1	3	0.5	100	5.0	820

a) Volume-percent (v/v%) to toluene

b) Molecular weight was determined by titrating end group (carboxyl)

実験条件での反応生成物は、No. 1 が無色透明な固体、No. 2 が黄色結晶、No. 3 と No. 4 が白色結晶そして No. 5 が粘稠な液体である。表より、SnCl<sub>4</sub> を触媒とし、lactide 対トルエンの比が 1 g 対 2ml の条件 (No. 1) が良く、Kleine<sup>3)</sup> の結果と一致した。これに基づき、さらに詳細に反応条件を検討した結果を Table 2 に示す。反応温度が高く、lactide および SnCl<sub>4</sub> 濃度が高いほど生成するポリマーの分子量が大きいことが示された。lactide の SnCl<sub>4</sub> 触媒での開環重合の機構が明らかでなく、したがって、ポリマー末端基の形態もさだかでないので、酸価より算出した分子量について検討の余地があるが、本実験で得られたポリ乳酸<sup>6)</sup>の分子量は、かさ効果を得るために用いられているポリエチレングリコールやポリエステル樹脂<sup>1)</sup>の分子量と比較し、十分な効果が期待される大きさである。

#### 3.2 木材細胞膜内における lactide の開環重合

##### 3.2-1 プナ辺材木粉中での重合と重量増加率

かさ効果による寸法安定化が期待される分子量のポリマーを得る重合条件について、前節で検討した結果に基づき、プナ木粉細胞膜内での開環重合を行なった。Table 3 にその結果を示す。反応条件は、前節の最適条件に、さらに木粉に対する熱の影響も考慮し、絶乾木粉 0.2g, lactide 1g, 反応時間 5 時間を一定とし、溶媒 (トルエン) 量、触媒 (SnCl<sub>4</sub>) 濃度および反応温度を変化させた。

Table 3. Weight increase of wood meal<sup>a)</sup> in the polymerization with lactide, toluene and SnCl<sub>4</sub> for 5 hours

No.	Temp. (°C)	Toluene (ml)	SnCl <sub>4</sub> <sup>b)</sup> (%)	Weight increase (%)		Blank/Dry <sup>e)</sup>	Mol. wt. <sup>f)</sup> of polymer
				Based on dry wood <sup>c)</sup>	Based on blank- treated wood <sup>d)</sup>		
1	110	2	0.1	-4.74	4.20	0.914	(544)
2			0.3	-2.05	14.56	0.855	680
3			0.5	6.87	21.43	0.880	697
4		3	0.1	4.55	14.48	0.913	(636)
5			0.3	15.72	33.84	0.865	510
6			0.5	26.78	35.00	0.939	446
7	100	2	0.1	-3.98	3.18	0.931	(654)
8			0.3	8.61	17.92	0.921	591
9			0.5	-7.82	1.19	0.911	531
10		3	0.1	-0.95	10.32	0.898	(499)
11			0.3	2.41	10.14	0.930	502
12			0.5	6.14	10.36	0.962	511
13	90	2	0.1	14.30	20.77	0.946	(570)
14			0.3	21.37	29.66	0.936	500
15			0.5	2.74	10.99	0.926	410
16		3	0.1	5.82	10.63	0.957	(364)
17			0.3	21.72	27.88	0.944	418
18			0.5	4.93	12.66	0.931	323

a) Dry beech wood meal (0.2 g) used

b) Volume-percent (v/v%) to toluene

c) Weight increase percent of polymerization-treated wood meal, based on the original dry wood meal

d) Weight increase percent of polymerization-treated wood meal, based on the wood meal blank-treated (without lactide) under the same condition as polymerization-treatment

e) Weight ratio of original dry wood meal to blank-treated wood

f) Molecular weight was determined by titrating end group (carboxyl)

表より、トルエンが 3ml のとき、すなわち、lactide 濃度が低い場合、概して、重量増加率が大きく、反応温度の低下とともにその差が減少する傾向が認められる。重合処理木粉の重量増加は、主として、反応後のトルエン抽出で容易に溶出されないポリマーの量、すなわち、細胞膜内において重合したものによると考えられる。したがって、これには、細胞膜内への lactide モノマーの浸透の速度と量およびそこでの生成ポリマーの分子量が重要であろう。反応液中の lactide 濃度が高いとき、その浸透圧は大きく、溶媒置換中に細胞膜内に浸透していたトルエンが引き抜かれるため、木材細胞膜に収縮が生じ、lactide の浸透が妨げられることが考えられる。このことが lactide 濃度が高いとき重量増加率が小さいという結果の得られた理由であろう。低い温度で濃度の影響が明らかでないのは、低温での重合反応が遅く、反応中に膜内に移行しうる lactide の総量に差が小さくなることと、生成ポリマーの分子量が小さいため、トルエン抽出で溶出除去されるものがあることによるものであろう。

つぎに、SnCl<sub>4</sub> 濃度の増加と重量増加率の大きさはほぼ対応し、しかし、低温反応で若干の異なる傾向が認められた。SnCl<sub>4</sub> は吸湿性の強い液体で、有機化合物とよく反応することが知られているので、木材セルロースとの親和性がたかいことが考えられる。これはトルエン抽出ポリマーの分子量が、前節の結果と異なり、SnCl<sub>4</sub> 濃度の増加に反して減少する傾向を示したことから、木粉外反応液中に存在する触媒量の少ないことを示唆することからも推測されよう。したがって、SnCl<sub>4</sub> 濃度の増加は膜内での存在量の増加となり、膜内での lactide の重合の可能性、生

成ポリマーの分子量そして重量増加率の増加が考えられる。SnCl<sub>4</sub> 0.5%のとき重量増加率の減少を示したものがあられる理由は、Table 2 で示されるように、触媒量の増加はかならずしも分子量の増大とならない場合がみられ、触媒と lactide の量比が分子量に影響することが考えられ、とくに木材内重合のように生成ポリマーの分子量に限界が必要とされるときにはこの量比の重要なことが推測されるかもしれないが、lactide の開環重合の機構が不明のためあきらかでない。

抽出ポリマーの分子量は同一触媒量では lactide 濃度のたかい方が大きく、前節の結果に一致する。

前述の結果や高い重量増加率（最高35%）から、重量増加に寄与しているポリマーは、細胞膜外で重合した後膜内へ浸透拡散したものとするより、lactide が細胞膜内で重合し沈積したものと考える。

ブランク処理による木粉重量の減少は、主として SnCl<sub>4</sub> の影響と考えられ、その存在量と反応温度にほぼ対応した結果が得られている。

### 3.2-2 重合処理木粉の赤外線吸収スペクトル分析

重合処理木粉とそのブランク処理木粉の赤外線吸収スペクトルを、アルベン抽出木粉およびポリ乳酸（分子量1200）のスペクトル図とともに Fig. 1 に示す。

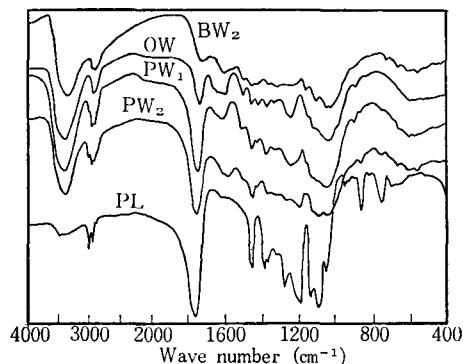


Fig. 1. IR absorption spectra

- OW: Original wood
- PW<sub>1</sub>: Polymerization-treated wood (weight increase 14.5%)
- PW<sub>2</sub>: Polymerization-treated wood (weight increase 35.0%)
- BW<sub>2</sub>: Blank-treated wood for PW<sub>2</sub>
- PL: Polylactic acid

ブランク処理木粉 (BW<sub>2</sub>) はアルベン抽出木粉 (OW) に比べ、吸収位置に差は認められないが、吸収強度がブロードで、とくにカルボニル基の吸収強度の減少が著しい。これはカルボニル基が熱分解や SnCl<sub>4</sub> の作用を受けやすいためであろう。

重合処理木粉 (PW<sub>1</sub>, PW<sub>2</sub>) の吸収位置と強度は、共にアルベン抽出材と異なり、その変化は重量増加率に対応し、さらにポリ乳酸 (PL) のスペクトル図と比べ、共存するポリ乳酸の吸収によることは明白である。スペクトル図より、ポリ乳酸の影響をほとんど受けない 2880cm<sup>-1</sup> の吸収 (CH) を基準として、ポリ乳酸と対応するカルボニル基 (1730 cm<sup>-1</sup>) の吸収、およびこれとほとんど対応しないと考えられる水酸基 (3380cm<sup>-1</sup>) の吸収の吸光度インデックスを次式により算出し、重量増加率に対しプロットした (Figs. 2 and 3)。

$$I_s^n = \frac{A_n}{A_s} - \frac{A'_n}{A'_s} \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $I_s^n$  は波数  $s$  cm<sup>-1</sup> (この場合 2880cm<sup>-1</sup>) を基準とするカルボニル基あるいは水酸基の波数  $n$  cm<sup>-1</sup> (この場合、それぞれ 1730cm<sup>-1</sup> と 3380cm<sup>-1</sup>) の赤外線吸光度インデックスであり、 $A_n$  と  $A_s$  は重合処理材の、 $A'_n$  と  $A'_s$  は対応するブランク処理材のそれぞれの波数における吸光度を表わす。

Fig. 2 で、重量増加率とカルボニル基の吸光度インデックスにほぼ比例関係が得られ、重合処理材の重量増加が主にポリ乳酸 (lactide を含む) によることを示す。

Fig. 3 では、水酸基の吸光度インデックスは重量増加率に反比例して減少した。Fig. 1 によれ

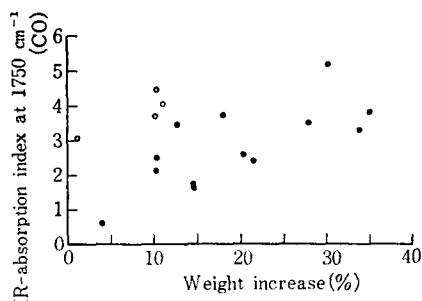


Fig. 2. Relation between IR absorption index of carbonyl group at 1750  $\text{cm}^{-1}$  and weight increase based on blank-treatment

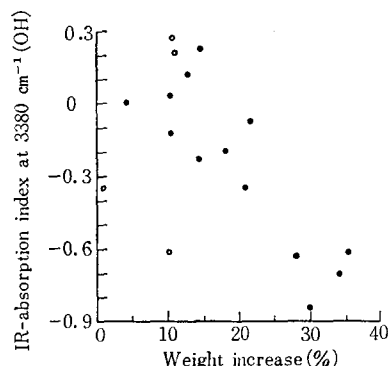


Fig. 3. Relation between IR absorption index of hydroxyl group at 3380  $\text{cm}^{-1}$  and weight increase based on blank-treatment

ば、ポリ乳酸は弱いながらも水酸基の吸収が認められ、かりに木粉中でポリ乳酸が何らの相互作用もなく混在した場合、Fig. 2 のカルボニル基のときほどでなくとも、その存在量に比例して多少とも水酸基の吸光度インデックスは増加することが期待されるから、Fig. 3 の結果は、木材構成成分の水酸基と lactide またはポリ乳酸が反応し、結合していることを強く示唆する。

ブランク処理材のスペクトル図よりみて、反応条件の木材に与える影響を小さくするために、 $\text{SnCl}_4$  濃度と反応温度はいずれも低い方が望ましい。

### 3.2-3 マカンバ試験片での重合と寸法変化

絶乾試片 0.2g, lactide 1g,  $\text{SnCl}_4$  0.5%, 110°C, 5 時間の所定条件で、トルエン量のみを 2ml (No. 2) と 3ml (No. 4) に変化させて重合した結果を Table 4 に示す。No. 3 と No. 5 はそれぞれのブランク処理試片である。すべての試験片は処理後の寸法が処理前よりも大きくなったが、処理前後の寸法増加率は異なり、重合処理材はそれぞれのブランク処理材よりも大きく、ブラン

Table 4. Changes in tangential dimension and weight of birch wood (solid) by solvent replacement and polymerization

No.	Original wood		Solvent-replaced <sup>c)</sup> wood			Reacted <sup>d)</sup> wood		
	Length (mm)	Dry weight (g)	Length (mm)	Increase <sup>e)</sup> of length (%)	Dry weight (g)	Length (mm)	Increase <sup>e)</sup> of length (%)	Dry weight (g)
1 <sup>a)</sup>	28.82	2.97	28.95	0.53	2.95			
2 <sup>b)</sup>	28.89	1.1683				30.22	4.60	1.3778
3 <sup>b)</sup>	28.93	1.2269				29.45	1.80	1.1665
4 <sup>b)</sup>	28.95	1.1640				30.10	4.35	1.4418
5 <sup>b)</sup>	28.88	1.2838				29.53	2.20	1.2371

a), b) Size of birch wood specimen was 30×30×5 mm ( $T \times R \times L$ ) for No. 1 and 30×15×5 mm for Nos. 2 to 5

c) Water-Ethanol-Toluene for No. 1 and Water-Ethanol-Toluene sol. containing 0.5%  $\text{SnCl}_4$  for Nos. 2 to 5

d) No. 2 was reacted with wood (0.2 g), lactide (1 g) and toluene (2 ml) and No. 4 with wood (0.2 g), lactide (1 g) and toluene (3 ml), at 110°C for 5 hrs. Nos. 3 and 5 were, respectively, blank-treatment (without lactide) for Nos. 2 and 4.

e) Percent increase of length of reacted wood over that of original wood measured in tangential direction

ク処理材は溶媒置換のみの材より大きい寸法増加率を示した。これは重合処理材ではポリ乳酸が、ブランク処理材では  $\text{SnCl}_4$  が細胞膜内に存在することを示唆し、樹種や木材の状態が異なるが、前述のブナ木粉の結果を支持するものである。

## 引用文献

- 1) 長沢長八郎, 中神照太, 棚橋光彦, 横田徳郎: 木材と溶媒の相互作用 (第2報), 木材誌, **18**, 207, (1972)
- 2) E. M. Filachione and C. H. Fisher: Lactic acid condensation polymers, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 223, (1944)
- 3) J. Kleine und H. H. Kleine: Über hochmolekulare, insbesondere optisch aktive Polyester der Milchsäure, ein Beitrag zur Stereochemie makromolekularer Verbindungen, *Markomol Chem.*, **30**, 23, (1959)
- 4) W. H. Carothers, G. L. Dorough and F. J. Van Natta: Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 761, (1932)
- 5) 高木誠司: 赤外線吸収スペクトル分析法, “定量分析の実験と計算 3 機器分析”, 共立出版, p. 86, (1964)
- 6) A. J. Stamm: Effect of polyethylene glycol on the dimensional stability of wood, *Forest Prod. J.*, **9**, 375, (1959)
- 7) 岩崎岩次, 大八木義彦 共編: 塩化第二スズ, “無機化学全書 XII-1-1 スズ”, 丸善, p. 266, (1963)
- 8) 祖父江寛, 福原節雄: 赤外線吸収スペクトルによるブナ材, 亜硫酸法蒸解物および廃液等の研究, 工化, **62**, 236, (1959)

## Résumé

The impregnation of hydrophobic polyester oligomer with good swelling media of wood has been reported for dimensional stabilization of wood.<sup>1)</sup> Similar effects may be obtained by impregnation and polymerization of monomer within wood cell wall. Polyester synthesis in the wall was, therefore, attempted by ring-opening-polymerization which was thought to be more advantageous for wood than condensation polymerization, because of reacting on the milder condition and forming no by-products.

Water-soaked beech wood meal and birch wood specimens were successively replaced in five steps with ethanol, and toluene containing definite amount of stannic chloride. Lactide, a cyclic dimer of lactic acid, was prepared by Kleine's procedure.<sup>3)</sup> Molecular weight of polymer was determined by titrating end carboxyl groups. Weight increase percent of wood after polymerization was calculated on basis of untreated or blank-treated wood, and IR absorption index by the formula 1. Dimensional change was also measured in the tangential direction.

On polymerizing lactide, molecular weight of product increased according to the temperature and concentration of lactide and catalyst in toluene, as shown in Tables 1 and 2. The polymer appeared to have enough size for attaining the improved dimensional stability of wood, compared with the polyethylene glycol treatment.<sup>6)</sup>

The weight increase percent of beech wood meal after polymerization reached 35 percent based on blank-treated wood, depending upon temperatures and concentrations of lactide and stannic chloride. They were explained by mechanism of monomer penetration (osmotic pressure, diffusion or a quantity of monomer in the wall), size of resulting polymer in the wall, and affinity of stannic chloride with cellulose. The weight increase of wood was considered as the deposit of polylactic acid produced within the wall rather



than the impregnation of polymer synthesized outside the wall.

Figure 1 shows that IR absorbancy of blank-treated wood is broader and weaker than that of untreated wood, and especially, absorbancy of CO group at  $1730\text{ cm}^{-1}$  has heavily diminished by the action of stannic chloride or heat against wood components. Sites and intensities of IR absorption of wood after polymerization has changed with the weight increase percent, depending upon the amount of polymer in the wall.

IR absorption indexes of CO and OH group based on absorbancy of CH group at  $2880\text{ cm}^{-1}$  are given in Figures 2 and 3. While the index of CO group is proportional to the weight increase percent, that of OH group is inversely proportional. The results suggest that the hydroxyl group of wood components reacts with lactide or polylactic acid during the polymerization reaction. IR spectra of blank-treated samples show that lower temperature and less stannic chloride will have less effect on wood.

Higher dimensional increase percent of birch specimen after polymerization compared with blank-treated wood also shows that polylactic acid is deposited in the wall (Table 4). The adsorption of stannic chloride in the wall would seem to give the blank-treated wood larger dimensional increase than the solvent-replaced sample.